

US 6,174,421



PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

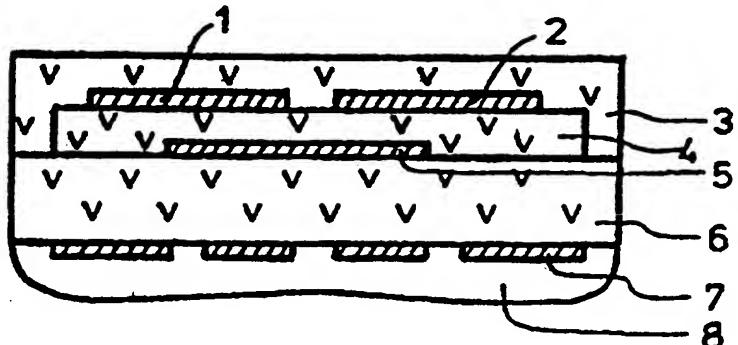
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 27/407	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/47962 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/00380		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. März 1997 (03.03.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 23 212.0 11. Juni 1996 (11.06.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE).		

(54) Title: SENSOR FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF OXIDISABLE ELEMENTS IN A GAS COMPOUND

(54) Bezeichnung: SENSOR ZUR BESTIMMUNG DER KONZENTRATION OXIDIERBARER BESTANDTEILE IN EINEM GAS-GEMISCH

(57) Abstract

The invention concerns a sensor for determining the concentration of oxidisable elements in a gas compound, in particular for determining one or more of the gases, NO_x, CO, H₂ and especially unsaturated hydrocarbons, by measuring the tension between a measuring electrode (1, 2) and a reference electrode (3) or by measuring the tension between two measuring electrodes [(1 and 2)]. By using porous fixed electrolytes, a reference gas atmosphere can be avoided and therefore increased miniaturisation and constructive simplification can be achieved. Selectivity of response for individual components of the measured gases can be improved by using specific material for the measuring electrodes, in particular semiconductors.



(57) Zusammenfassung

Es wird ein Sensor vorgeschlagen, der zur Bestimmung der Konzentration oxidierbarer Bestandteile in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines oder mehrerer der Gase NO_x, CO, H₂ und vorzugsweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Messung der Spannung zwischen einer Meßelektrode (1, 2) und einer Referenzelektrode (3) oder durch Messung der Spannung zwischen zwei Meßelektroden [(1) und (2)] dient. Durch einen porösen Festelektrolyten kann auf eine Referenzgasatmosphäre verzichtet werden und somit eine erhöhte Miniaturisierung und konstruktive Vereinfachung erreicht werden. Die Selektivität für einzelne Meßgaskomponenten kann durch die Auswahl der Meßelektrodenmaterialien, insbesondere durch den Einsatz von Halbleitern verbessert werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NI	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Eesti						

- 1 -

Sensor zur Bestimmung der Konzentration oxidierbarer Bestandteile in einem Gasgemisch

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Sensor zur Bestimmung der Konzentration oxidierbarer Bestandteile in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines oder mehrerer der Gase NO_x, CO, H₂ und vorzugsweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach der Gattung des Hauptanspruches. In Abgasen von Otto- und Dieselmotoren, von Verbrennungsmaschinen und Verbrennungsanlagen können erhöhte Konzentrationen oxidierbarer Bestandteile, insbesondere von NO_x, CO, H₂ und Kohlenwasserstoffen auftreten z.B. als Folge einer Komponentenfehlfunktion, wie eines Einspritzventils, oder als Folge einer unvollständigen Verbrennung. Zur Optimierung der Verbrennungsreaktionen ist es daher notwendig, die Konzentration dieser Abgasbestandteile zu kennen. In der JP-OS 60-61654 ist eine Methode zur Bestimmung oxidierbarer Gase beschrieben, wonach an einer ersten Meßelektrode aus Platinmetallen eine stöchiometrische Umsetzung mit Sauerstoff erfolgt und an einer oder mehreren weiteren metallischen Meßelektroden mit reduzierter katalytischer Aktivität für die Sauerstoff-Gleichgewichtsreaktion Quasi- Gleichgewichtszustände eingestellt werden. Es werden die Nernst- Spannungen E₁ und E₂ zwischen den Meßelektroden und einer Referenzelektrode gemessen, die einem Referenzgas mit konstantem Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt ist, und aus ihrer

- 2 -

Differenz aufgrund von Kalibrierungskurven die Konzentration der Gaskomponenten berechnet.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Sensor mit den Merkmalen des Hauptanspruches ermöglicht demgegenüber eine erhöhte Miniaturisierung, eine konstruktive Vereinfachung und eine kostengünstigere Herstellung. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß der Festelektrolyt porös gesintert wird. Die Moleküle des Meßgases können deshalb durch die Poren des Festelektrolyten zur Referenzelektrode diffundieren, wo sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Die Referenzelektrode ist somit einem Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt, der dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Es kann somit auf die Zuführung eines Referenzgases verzichtet werden, was den Sondenaufbau erheblich vereinfacht.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensors möglich.

Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes kann in vorteilhafter Weise auch bereits im Festelektrolyten durch die Auswahl eines katalytisch wirksamen Festelektrolytmaterials erfolgen. Als besonderer Vorteil ist dabei anzusehen, daß dadurch gezielt die das Referenzsignal störenden Gase oxidiert werden können, was die Signalauswertung vereinfacht oder überhaupt erst ermöglicht. In zweckmäßiger Weise können zusätzlich zum Festelektrolyten auch die Meßelektroden porös sein, wodurch die Diffusion der Moleküle des Meßgases zur Referenzelektrode weiter verbessert wird.

Indem dem Festelektrolyten in den den Elektroden angrenzenden Bereichen Zusätze beigemischt werden, die den

- 3 -

Elektrodenstoffen entsprechen, wird die Elektrodenhaftung und somit die Lebensdauer des Sensors verbessert.

Besonders vorteilhaft ist es weiterhin, die Meßelektroden aus Halbleitern aufzubauen, wodurch die Selektivität gegenüber einzelnen der nachzuweisenden Gaskomponenten bedeutend erhöht werden kann.

Zeichnung

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung und einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben. Figur 1 zeigt einen Schnitt durch einen erfindungsgemäßen Sensor.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

In Figur 1 ist ein erfindungsgemäßer Sensor im Schnitt dargestellt. Ein isolierendes planares keramisches Substrat 6 trägt auf der einen Großfläche in übereinanderliegenden Schichten eine Referenzelektrode 3 aus vorzugsweise Platin, einen porösen Festelektrolyten 5, Meßelektroden 1 und 2 sowie eine gasdurchlässige Schutzschicht 4. Auf der gegenüberliegenden Großfläche des Substrats ist eine Heizervorrichtung 7 mit Abdeckung 8 aufgebracht.

Zur Bestimmung der Konzentration oxidierbarer Bestandteile in Abgasen wird der Sensor mittels der Heizervorrichtung 7 auf eine Temperatur zwischen 300 und 1000 °C, vorteilhafterweise auf 600 °C erhitzt.

Das Meßgas diffundiert durch den porösen Festelektrolyten an die Referenzelektrode 3, die die Einstellung des Sauerstoff-Gleichgewichtspotentials katalysiert. Die Meßelektroden 1,2 werden dagegen so aufgebaut, daß sie eine reduzierte katalytische Aktivität für die Sauerstoff-Gleichgewichtsreaktion aufweisen.

- 4 -

Der Sensor erzeugt über dem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten eine Zellspannung durch eine erste mit Hilfe der Referenzelektrode eingestellte Halbzellenreaktion und eine zweite durch die zu bestimmenden oxidierbaren Gaskomponenten beeinflußte Halbzellenreaktion an mindestens einer Meßelektrode. Über Kalibrierungskurven werden aus den Spannungswerten die Konzentrationen der Gaskomponenten ermittelt.

Der erfindungsgemäße Sensor ist somit im einfachsten Fall mit einer Referenzelektrode, die die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches katalysiert und einer Meßelektrode, die die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nur wenig zu katalysieren vermag, einsatzfähig.

Es ist jedoch auch möglich, zwei Meßelektroden aufzubringen, wie in Figur 1 dargestellt, oder auch mehrere Meßelektroden mit jeweils unterschiedlicher katalytischer Aktivität zur Einstellung von Sauerstoff- Gleichgewichtszuständen. Die Meßelektroden reagieren dann mit unterschiedlicher, von der Gasart abhängiger Spannung, bezogen auf die Referenzelektrode.

Bei Anordnungen mit zwei oder mehreren Meßelektroden mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität besteht auch die Möglichkeit, Spannungen zwischen den Meßelektroden zur Bestimmung oxidierbarer Gase auszuwerten. Bei Spannungsmessungen zwischen Elektroden, die in der gleichen Ebene und im gleichen Abstand zur Heizervorrichtung angeordnet sind, wie z.B. die Elektroden 1 und 2 in Figur 1, wird zudem der Seebeck- Effekt ausgeschaltet.

Durch Anordnungen mit mindestens zwei Meßelektroden besteht des weiteren die Möglichkeit, die Querempfindlichkeit einer

- 5 -

ersten Meßelektrode vollständig oder zumindest teilweise durch das Signal einer weiteren Meßelektrode zu kompensieren, indem die Empfindlichkeit dieser weiteren Meßelektrode auf die störenden Gaskomponenten entsprechend eingestellt wird.

Nach einer weiteren Ausführungsform ist der Festelektrolyt so ausgebildet, z.B. durch Zusatz von 0,01 bis 10 Vol.-% Platin - Pulver, daß der Festelektrolyt die zu messenden Gase katalytisch umsetzt, so daß nur die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechenden Gase an der Referenzelektrode ankommen oder daß der Festelektrolyt nur die das Referenzsignal störenden Gase umsetzt.

Nach einer weiteren Alternative werden zusätzlich zum Festelektrolyten eine oder mehrere Meßelektroden porös ausgebildet, wodurch die Gasdiffusion zur Referenzelektrode erleichtert wird.

Bezüglich der Zusammensetzung der Meßelektroden ist es möglich, metallische Elektrodenstoffe zu wählen, wie sie z.B. in der JP-OS 60-61654 beschrieben sind, oder aber Halbleiter, die eine hohe spezifische Empfindlichkeit für bestimmte oxidierbare Gase haben. Besonders geeignet sind halbleitende Oxide oder Mischoxide, die Akzeptor- und/oder Donator-dotiert sein können. Die hohe Empfindlichkeit von z.B. Akzeptor- und Donator- dotiertem n-leitendem Titandioxid für insbesondere ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist durch die adsorptive Wechselwirkung der Orbitale der Pi-Bindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit den Akzeptorplätzen auf der Halbleiteroberfläche bedingt.

Damit der die Leitfähigkeit verringernde Akzeptoranteil nicht in vollem Umfang elektronisch wirksam werden kann, ist es vorteilhaft, der Elektrode einen die Leitfähigkeit erhöhenden

- 6 -

Donator zuzusetzen, insbesondere in höherer Konzentration als den Akzeptor.

Ein Herstellungsverfahren für einen erfindungsgemäßen Sensor beschreibt das nachfolgende Beispiel:

Mit 7% Niob und 3% eines der Übergangsmetalle Nickel, Kupfer oder Eisen dotiertes Rutil wird als 30 μm dicke Siebdruckschicht auf ein Substrat aufgedruckt, das eine Referenzelektrode aus beispielsweise Platin und darüber eine Festelektrolytschicht trägt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Substrats ist eine Heizvorrichtung aufgebracht. Der Sensor wird bei 1200 °C 90 Minuten lang mit einer Aufheiz-/Abkühlrampe von 300 °C/Stunde gesintert. Der Festelektrolyt hat nach dem Sintern Poren im Größenbereich von 10 nm bis 100 μm .

Mit Hilfe einer isoliert zum Festelektrolyten angebrachten Platinleiterbahn, die nur die Meßelektrode kontaktiert, wird die Spannung an der so aufgebauten Zelle an einem Widerstand von 1 MΩm zwischen der Referenz- und der Rutilelektrode gemessen. Der Sensor wird dabei mit seiner Heizvorrichtung auf 600 °C erhitzt.

Als Meßgas wird simuliertes Abgas mit 10 % Sauerstoff, 5 % Wasser und 5 % Kohlendioxid sowie 30 ppm Schwefeldioxid eingesetzt. Oxidierbare Gase werden in den in der Tabelle angegebenen Mengen zugemischt.

Zum Vergleich sind in der letzten Zeile der nachfolgenden Tabelle die Spannungswerte für eine Mischpotentialelektrode aus 20 % Gold und 80 % Platin angegeben, die eine Meßelektrode nach dem Stand der Technik darstellt..

- 7 -

Tabelle: Spannungswerte (in mV) in Abhängigkeit von der Konzentration an oxidierbaren Gasen und der Zusammensetzung der Meßelektrode

		Spannungen in mV			
		Ni	Cu	Fe	Vergleichselektrode 20%Au und 80%Pt
Rutilelektrode mit 7%Nb und 3%					
oxidierbare Gase (ppm)					
Propen	460	150	45	60	320
	180	120	36	47	280
	90	90	27	35	180
H2	460	30	12	20	500
	180	17	6	10	450
	90	5	3	4	380
CO	460	40	3	16	70
	180	15	-	7	35
	90	7	-	6	23

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß eine Rutile-Halbleiterelektrode mit 7 % Niob als Donator und 3 % Nickel als Akzeptor die größte Selektivität für Propen als Leitsubstanz zeigt. Das nach dem Stand der Technik bekannte Gold-Platin-System zeigt demgegenüber eine besonders große Wasserstoffquerempfindlichkeit.

Ansprüche

1. Sensor zur Bestimmung der Konzentration oxidierbarer Bestandteile in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines oder mehrerer der Gase NO_x, CO, H₂ und vorzugsweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bei dem in übereinanderliegenden Schichten auf der einen Großfläche eines planaren, elektrisch isolierenden Substrats (6) eine die Gleichgewichtseinstellung katalysierende Referenzelektrode (3), ein ionenleitender Festelektrolyt (5) und mindestens eine dem Meßgas ausgesetzte Meßelektrode (1,2), die die Gleichgewichtseinstellung des Gasgemisches nicht oder nur wenig zu katalysieren vermag, angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt (5) porös ist.
2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße des Festelektrolyten im Bereich von 10 nm bis 100 µm liegt.
3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt Zusätze enthält, die die Oxidation der zu messenden Gase oder nur die Oxidation der das Referenzsignal störenden Gase katalysieren.
4. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektroden (1,2) porös sind.

- 9 -

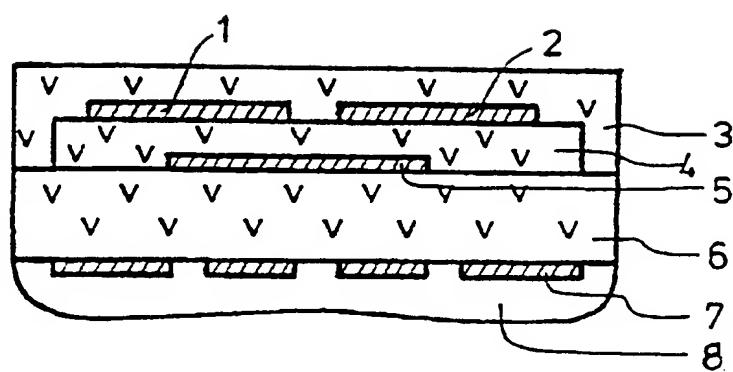
5. Sensor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er zwei oder mehrere Meßelektroden aufweist.
6. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt (5) mindestens zwei übereinanderliegende Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist, wobei die der Referenzelektrode (3) zuwandte Schicht das Material enthält, aus dem die Referenzelektrode (3) besteht und/oder die der Meßelektrode (1,2) zuwandte Schicht das Material enthält, aus dem die Meßelektrode (1,2) besteht.
7. Sensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßelektroden (1,2) aus einem oder mehreren Halbleitern bestehen.
8. Sensor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter Akzeptor- und/oder Donator- dotiert ist.
9. Sensor nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter ein Oxid oder ein ein- oder mehrphasiges Mischoxid ist, insbesondere ein Rutil oder Dirutil oder eine Mischung daraus.
10. Sensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter aus Titanoxid besteht.
11. Sensor nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Donator in größerer Konzentration als der Akzeptor vorliegt.

- 10 -

12. Sensor nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Donator ein Element mit höherer Valenz als das oder die den Halbleiter bildenden Metalle ist.
13. Sensor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Donator Tantal und/oder Niob ist.
14. Sensor nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter als Akzeptor ein oder mehrere Übergangselemente, insbesondere Nickel, Kupfer, Kobalt und/oder Chrom, vorzugsweise Nickel, Kupfer und/oder Kobalt und/oder Seltene Erden enthält.
15. Sensor nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Akzeptor als feste Lösung oder als segregierter Bestandteil im Halbleiter enthalten ist.
16. Sensor nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter Donator und/oder Akzeptor in einer Konzentration von jeweils 0,01 bis 25 % enthält.
17. Sensor nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter 0,5 bis 15 % Niob und 0,25 bis 7 % Nickel, vorzugsweise 7 % Niob und 3 % Nickel enthält.-

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. National Application No

PCT/DE 97/00380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/407

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 186 091 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 5 August 1987 see abstract ---	1,6
X	DE 42 25 775 A (HAEFELE UMWELTVERFAHRENSTECHNI) 10 February 1994 see claims ---	1,7
X	WO 87 02715 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 7 May 1987 see page 6 - page 7, line 15 ---	4,7,8
A	GB 2 029 578 A (JUNKALOR DESSAU) 19 March 1980 see page 3, line 6 - line 10 ---	4,5
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

2 June 1997

Date of mailing of the international search report

13.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

CALLEWAERT, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 97/00380

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>J. ELECTROCHEM. SOC., vol. 126, no. 5, May 1979, USA, pages 844-850, XP000674338</p> <p>R.H. WILSON ET AL: "Characterized semiconductor electrodes. I. Effect of processing variables on the photoelectrochemical properties of single crystal TiO₂ (Rutile)" see the whole document</p> <p>---</p>	7-10,14
A	<p>WO 95 00836 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS ;MCGEEHIN PETER (GB); MOSELEY PATRICK) 5 January 1995</p> <p>see page 3, line 12 - line 30 see page 7, line 9 - line 26</p> <p>-----</p>	7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 97/00380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2186091 A	05-08-87	NONE	
DE 4225775 A	10-02-94	DE 59304540 D WO 9403795 A WO 9403796 A EP 0606456 A ES 2098050 T JP 6511560 T	02-01-97 17-02-94 17-02-94 20-07-94 16-04-97 22-12-94
WO 8702715 A	07-05-87	AU 607405 B AU 6528786 A EP 0281555 A JP 2541530 B JP 63501801 T US 5037525 A	07-03-91 19-05-87 14-09-88 09-10-96 21-07-88 06-08-91
GB 2029578 A	19-03-80	DE 2914947 A FR 2435032 A SU 1142783 A	13-03-80 28-03-80 28-02-85
WO 9500836 A	05-01-95	AU 6976594 A CA 2142696 A EP 0656111 A GB 2285689 A JP 8500447 T	17-01-95 05-01-95 07-06-95 19-07-95 16-01-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/00380

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 GOIN27/407

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 GOIN

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 186 091 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 5.August 1987 siehe Zusammenfassung ---	1,6
X	DE 42 25 775 A (HAEFELE UMWELTVERFAHRENSTECHNI) 10.Februar 1994 siehe Ansprüche ---	1,7
X	WO 87 02715 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 7.Mai 1987 siehe Seite 6 - Seite 7, Zeile 15 ---	4,7,8
A	GB 2 029 578 A (JUNKALOR DESSAU) 19.März 1980 siehe Seite 3, Zeile 6 - Zeile 10 ---	4,5
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'''' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'''''' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'''''''' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'''''''''' T'' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'''''''''' X'' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tägigkeit beruhend betrachtet werden
- *'''''''''' Y'' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tägigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'''''''''' &'' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2.Juni 1997	13.06.97

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

CALLEWAERT, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/00380

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J. ELECTROCHEM. SOC., Bd. 126, Nr. 5, Mai 1979, USA, Seiten 844-850, XP000674338 R.H. WILSON ET AL: "Characterized semiconductor electrodes. I. Effect of processing variables on the photoelectrochemical properties of single crystal TiO ₂ (Rutile)" siehe das ganze Dokument ---	7-10,14
A	WO 95 00836 A (CAPTEUR SENSORS & ANALYSERS ;MCGEEHIN PETER (GB); MOSELEY PATRICK) 5.Januar 1995 siehe Seite 3, Zeile 12 - Zeile 30 siehe Seite 7, Zeile 9 - Zeile 26 -----	7-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/00380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2186091 A	05-08-87	KEINE	
DE 4225775 A	10-02-94	DE 59304540 D WO 9403795 A WO 9403796 A EP 0606456 A ES 2098050 T JP 6511560 T	02-01-97 17-02-94 17-02-94 20-07-94 16-04-97 22-12-94
WO 8702715 A	07-05-87	AU 607405 B AU 6528786 A EP 0281555 A JP 2541530 B JP 63501801 T US 5037525 A	07-03-91 19-05-87 14-09-88 09-10-96 21-07-88 06-08-91
GB 2029578 A	19-03-80	DE 2914947 A FR 2435032 A SU 1142783 A	13-03-80 28-03-80 28-02-85
WO 9500836 A	05-01-95	AU 6976594 A CA 2142696 A EP 0656111 A GB 2285689 A JP 8500447 T	17-01-95 05-01-95 07-06-95 19-07-95 16-01-96

DOCKET NO: R&P-09561
SERIAL NO: 10/659,676
APPLICANT: Pott
LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100